

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-92873

(43)公開日 平成11年(1999)4月6日

(51)Int.Cl.⁶

C 2 2 C 38/00
38/08
38/54

識別記号

3 0 2

F I

C 2 2 C 38/00
38/08
38/54

3 0 2 Z

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平9-251081

(22)出願日 平成9年(1997)9月16日

(71)出願人 000004123

日本鋼管株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号

(72)発明者 村上 善明

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
本鋼管株式会社内

(72)発明者 小嶋 敏文

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
本鋼管株式会社内

(72)発明者 兵藤 知明

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
本鋼管株式会社内

(74)代理人 弁理士 鈴江 武彦 (外4名)

(54)【発明の名称】 耐溶接高温割れ性に優れたインバー合金

(57)【要約】

【課題】機械的性質、物理的性質（低線膨張特性）を損なうことなく、耐溶接高温割れ性を改善したFe-Ni系インバー合金を提供する。

【解決手段】重量％で、C：0.001～0.05％と、Si：0.01～0.25％と、Mn：0.01～0.5％と、P≤0.005％と、S≤0.001％と、Ni：30～45％と、Al：0.001～0.05％と、Mg：0.0002～0.01％と、N≤0.003％と、B≤0.0003％と、O≤0.003％と、残部がFe及び不可避免の不純物よりなり、且つMg％/Al％≥0.2を満足することを特徴とする、耐溶接高温割れ性に優れたインバー合金。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量%で、C：0.001～0.05%と、Si：0.01～0.25%と、Mn：0.01～0.5%と、P≤0.005%と、S≤0.001%と、Ni：30～45%と、Al：0.001～0.05%と、Mg：0.0002～0.01%と、N≤0.003%と、B≤0.0003%と、O≤0.003%と、残部がFe及び不可避的不純物よりなり、且つMg%/Al%≥0.2を満足することを特徴とする、耐溶接高温割れ性に優れたインバー合金。

【請求項2】 合金成分として、重量%でさらに、Cr≤0.1%、Co≤0.1%、Cu≤0.1%、及びMo≤0.5%のうちの1種または2種以上を含有することを特徴とする、請求項1に記載の耐溶接高温割れ性に優れたインバー合金。

【請求項3】 合金成分として、重量%でさらに、Ca≤0.01%、Zr≤0.01%、及びTi≤0.01%のうちの1種または2種以上を含有することを特徴とする、請求項1または2に記載の耐溶接高温割れ性に優れたインバー合金。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐溶接高温割れ性に優れたインバー合金に関する。

【0002】

【従来の技術】近年のエネルギー源の多様化、及びクリーンエネルギーの重要性が求められている現在、天然ガスの使用量は増加の一途をたどっている。天然ガスは-162℃という極低温で液化した後輸送、保管され、一般に液化天然ガス（LNG）と呼ばれている。このLNG輸送船及び陸上貯蔵用低温基地にはいくつかの構造形式があるが、現在ではその多くがメムブレ構造を採用している。

【0003】このメムブレ方式を適応する場合の材料としては、従来オーステナイト系ステンレス鋼が用いられてきた。オーステナイト系ステンレス鋼製メムブレにおいてはLNG液面の上下動により生じる熱膨張、収縮を、コルゲーションと呼ばれる特殊な形状の部材の曲げ変形と平板部の僅かな旋回によって緩和している。

【0004】一方、Fe-Ni系インバー合金はLNG温度である-162℃のような極低温から室温にかけて非常に小さい線膨張係数を有することから、上記のようなコルゲーション構造を要することなく施工することができる。このため、Fe-Ni系インバー合金を適応したメムブレの施工においては、材料費を含むトータルコストを大幅に低減することが可能となる。

【0005】しかしながら、Fe-Ni系インバー合金は使用状態で完全オーステナイト系であるために、オーステナイト系合金特有の溶接高温割れが生じやすいことが大きな欠点となっている。Fe-Ni系インバー合金

においては2つのタイプの溶接高温割れが存在する。これらは一般に凝固割れ、及び再熱割れと呼ばれている。凝固割れは図1に示すように溶接金属Aの凝固時に発生する割れであるのに対し、再熱割れは図2に示すように多層溶接、あるいは補修溶接時に後続パスの熱影響を受けた先行パス内の溶接金属において発生する割れである。一般の施工にあたっては補修溶接は必須であることから、凝固割れのみならず再熱割れの発生も重要な問題となる。従来よりFe-Ni系インバー合金の割れは図2に示した再熱割れが問題になることが多いのが実状である。

【0006】従って、物理的性質（低線膨張係数）や機械的性質を損なうことなく、耐溶接高温割れ性、特に耐再熱割れ性が改善されたLNG用Fe-Ni系インバー合金が囑望され、特公昭56-45989号公報、特公昭57-35260号公報、及び特公平3-49979号公報等の技術が提案されているが、十分な性能（耐溶接高温割れ性）とは言い難い点もあった。

【0007】

20 【発明が解決しようとする課題】前述したように、Fe-Ni系インバー合金は溶接時に高温割れを発生しやすいが、この現象は、溶融金属の凝固過程もしくは溶接金属の再加熱冷却過程において材料が高温脆化を起こすためであると言われており、その冶金的支配因子として、合金中におけるP及びS等の不純物元素が挙げられている。

【0008】このような背景をもとに、Fe-Ni系インバー合金の溶接高温割れを防止するための研究が行われてきた。例えば、特開昭56-44749号公報には、P、S量を可能な限り低減すること、特開平昭58-100661号公報にはP、SならびにO、N量を低減することが、耐溶接高温割れ性に対して有効である旨が開示されている。

【0009】しかしながら、上記した先行技術による合金では、溶接条件によっては依然として溶接部における高温割れを完全に抑制することはできない。本発明の目的は、このような問題を解決するために、機械的性質、物理的性質（低線膨張特性）を損なうことなく、耐溶接高温割れ性を改善したFe-Ni系インバー合金を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決し目的を達成するために、本発明は以下に示す手段を用いている。

（1）本発明の合金は、重量%で、C：0.001～0.05%と、Si：0.01～0.25%と、Mn：0.01～0.5%と、P≤0.005%と、S≤0.001%と、Ni：30～45%と、Al：0.001～0.05%と、Mg：0.0002～0.01%と、N≤0.003%と、B≤0.0003%と、O≤0.

0.03%と、残部がFe及び不可避免的不純物よりなり、且つMg%/Al% \geq 0.2を満足することを特徴とする、耐溶接高温割れ性に優れたインバー合金である。

【0011】(2)本発明の合金は、合金成分として、重量%でさらに、Cr \leq 0.1%、Co \leq 0.1%、Cu \leq 0.1%、及びMo \leq 0.5%のうちの1種または2種以上を含有することを特徴とする、上記(1)に記載の耐溶接高温割れ性に優れたインバー合金である。

【0012】(3)本発明の合金は、合金成分として、重量%でさらに、Ca \leq 0.01%、Zr \leq 0.01%、及びTi \leq 0.01%のうちの1種または2種以上を含有することを特徴とする、上記(1)または(2)に記載の耐溶接高温割れ性に優れたインバー合金である。

【0013】

【発明の実施の形態】これまでの知見では、溶接高温割れは、溶接金属凝固時に凝固樹枝状晶間に不純物元素が濃化することによって生じると言われており、特にP、Sを低減させることが有効であるとされてきたが、本発明者らは前記元素の影響を詳細に検討する一方、介在物の存在形態と高温割れの関係について鋭意研究を行い、P、S、Bをはじめとする不純物元素を低減することに加え、Mgを添加し、且つMg%/Al%の値を0.2以上とするようにして、介在物の溶接金属内の粒界上生成を抑制し、合金の物理的性質、機械的性質を損なうことなく溶接高温割れを防止することが可能な耐溶接高温割れ性に優れたインバー合金を見出し、本発明を完成させた。

【0014】すなわち、本発明は合金組成を下記範囲に限定することにより、機械的性質、物理的性質（低線膨張特性）を損なうことなく、耐溶接高温割れ性を改善したFe-Ni系インバー合金を提供することができる。

【0015】以下に本発明の合金の成分添加理由、成分限定理由について説明する。

(1)成分組成範囲

C:0.001~0.05%

Cは母材強度を確保する目的で添加される。しかしながら、0.001%未満ではその効果は得られず、一方0.05%を越えた添加では溶接高温割れを助長する。このため、C添加量は0.001~0.05%である。

【0016】Si:0.01~0.25%

Siは脱酸元素として添加される元素である。しかしながら、0.01%未満であるとその効果が損なわれ、また添加量が0.25%を越えると溶接部の靱性が低下するとともに、Si基の粗大介在物が生成し、溶接高温割れを助長する。このため、Siの添加量は0.01~0.25%である。

【0017】Mn:0.01~0.5%

Mnは脱酸元素として添加される。しかしながら、0.01%未満ではその効果が小さく、一方0.5%を越え

た添加ではMnSを析出することにより耐溶接高温割れ性に悪影響を及ぼす。このため、Mn添加量は0.01~0.5%である。

【0018】P \leq 0.005%

Pは不純物として鋼中に必然的に含有される元素であるが、0.005%越えの添加では溶接高温割れ、特に凝固割れを助長する。このため、Pの添加量は0.005%以下である。

【0019】S \leq 0.001%

Sは本発明において重要な元素の1つである。Sは不純物として鋼中に必然的に含有される元素であるが、0.001%を越えて含有した場合、溶接金属の樹枝状晶間に偏析し再熱割れを助長する。このため、Sの添加量は0.001%以下である。

Ni:30~45%

Niは低線膨張を確保するためには必須の元素である。この特性を確保するため、Niの添加量は30~45%である。

【0020】N \leq 0.003%

Nは母材強度の確保のため微量添加されるが、AlやBとの結合力が強く、特に溶接金属の樹枝状晶間に偏析しているBと結合し、ボロンナイトライド(BN)を生成することにより再熱割れ性を助長する。このため、Nの添加量は0.003%以下である。

【0021】Al:0.001~0.05%

Alは本発明において重要な元素の1つである。Alは脱酸剤として添加される元素であるが、0.001%未満ではその効果が不十分であり、0.05%越えでは粗大な酸化物を生成し、清浄度を劣化させ、極低温靱性を低下させるとともに、溶接金属内のオーステナイト粒界に偏析し、耐再熱割れ性を著しく低下させる。このためAlの添加量は0.001~0.05%である。

【0022】Mg:0.0002~0.01%

Mgは本発明において重要な元素の1つである。Mgは酸素との結合力が強いことから脱酸剤として添加させる元素である。さらにMgはAl酸化物の凝集粗大化を抑制し、Al-Mg複合酸化物を微細分散させる効果を有する。この現象は溶接金属のオーステナイト粒界に割れの起点となる粗大酸化物の生成を抑制することに繋がり、耐溶接高温割れ性を著しく向上させる。このAl酸化物の凝集粗大化を抑制させる効果は0.0002%未満の添加では顕著ではなく、0.01%越えの添加では合金の清浄度を著しく損なうとともに、本合金の必須特性である低線膨張係数特性をも損なうおそれがある。従ってMgの添加量は0.0002~0.01%である。

【0023】O \leq 0.003%

合金中のOは通常Al、Mg等の元素と結合して酸化物を形成する。このような酸化物の存在は合金の清浄度を劣化させるとともに、極低温靱性を低下させる。このためO含有量は0.003%以下である。

【0024】 $B \leq 0.0003\%$

Bは本発明においては不純物として扱う。極微量の添加によっても溶接時の樹枝状晶界面においてBNの析出を起こし、再熱割れを助長する。このため、本発明においてその量は厳しく限定する必要がある。すなわちB含有量は 0.0003% 以下である。

【0025】 $Mg\%/Al\% \geq 0.2$

本発明者らは溶接高温割れと介在物の関係について鋭意検討を行った結果、溶接金属のオーステナイト粒界上に生成した酸化物が割れの起点となることを明らかにした。このため、 $Mg\%/Al\%$ バランスを種々変化させることにより酸化物の形態制御を行った結果、 $Mg\%/Al\%$ を適当な比率に制御することにより介在物の凝集粗大化を抑制し、耐溶接高温割れ性を向上させる効果があることを見出した。この効果は $Mg\%/Al\%$ 比が0.2以上の場合にのみ有効である。従って本発明合金では $Mg\%/Al\% \geq 0.2$ である。

【0026】また本発明では、上記元素の他に下記の1種または2種以上の元素を添加した場合も所定の効果を得ることができる。

$Cr \leq 0.1\%$ 、 $Co \leq 0.1\%$ 、 $Cu \leq 0.1\%$ 、 $Mo \leq 0.5\%$

これらの元素は固溶強化により合金の強度を上昇させることを目的として添加される元素であり、これらを添加した場合においても溶接高温割れに及ぼす影響は小さい。ただし、多量の添加においては本合金の特徴である低線膨張特性を劣化させる。従って、 $Cr \leq 0.1\%$ 、 $Co \leq 0.1\%$ 、 $Cu \leq 0.1\%$ 、 $Mo \leq 0.5\%$ の範囲で添加させることができる。

【0027】 $Ca \leq 0.01\%$ 、 $Zr \leq 0.01\%$ 、 $Ti \leq 0.01\%$

これらの元素はいずれも脱酸、脱硫作用を有しており、少なくとも1種以上を添加することにより耐溶接高温割れ性を向上させることができる。しかしながら、多量添加した場合には逆に溶接金属の粒界脆化を促進するとともに、合金の清浄度を著しく劣化させる。従ってこれら元素の添加量は $Ca \leq 0.01\%$ 、 $Zr \leq 0.01\%$ 、 $Ti \leq 0.01\%$ である。以下に本発明の実施例を挙げ、本発明の効果を立証する。

【0028】

【実施例】表1に示す化学成分を有する合金(N_o. 1

～12：本発明合金、N_o. 13～24：比較合金)を溶製し、熱延、焼鈍の各工程を経て、供試体を調整した。ここで、供試体N_o. 1～12は本発明範囲内の化学成分組成を有する合金であり、供試体N_o. 13～24はその化学成分の少なくとも1つが本発明範囲外の化学成分組成を有する比較合金である。

【0029】これらの供試体に対して図3に示すようにクロスビード方式のバレストレイン試験を実施し、溶接高温割れ性を評価した。即ち、上記供試体より、板厚10mmの試験体を取り出し、この試験体に入熱20kJ/cmの条件によりTIG溶接を行い、第一ビードを形成する。次いで、第一ビードと同じ条件で、第一ビードと直行する方向に第二ビードのTIG溶接を行う。そして、第二ビードの溶接が第一ビード中央まで進行した時に、試験体に対し、約2%の曲げ歪みを急激に付与する。試験終了後、室温まで冷却された試験体より、図3中点線で示す位置で切断し、その割れを光学顕微鏡にて観察する。切断位置Aでは凝固割れ長さを、切断位置Bの第一ビード内で再熱割れ長さを測定、評価した。

【0030】表2にクロスビード型のバレストレイン試験により溶接高温割れ長さを測定した結果を示す。比較合金N_o. 13～24は、各々B量、P量、S量、O量、 $Mg\%/Al\%$ 比が本発明の範囲を外れるものである。P添加量の多い比較合金N_o. 13～15においては凝固割れが顕著に発生し、S、B、O、 $Mg\%/Al\%$ 比が本発明範囲外である比較合金N_o. 16～24においては、先行ビード内に再熱割れが発生しており、耐溶接高温割れ性が劣っていることが明らかである。これに対し、本発明合金N_o. 1～12は凝固割れ、再熱割れともに全く発生しておらず、耐溶接高温割れ性に優れていることがわかる。

【0031】なお、本発明による合金の室温での引張特性(0.2%耐力、引張強さ、伸び)、30～100℃までの平均熱膨張係数は本実施例の本発明合金N_o. 1で以下の如くである。

・引張特性：0.2%耐力=200MPa、引張強さ=400MPa、伸び=30%、
・平均熱膨張係数=1.0～2.0×10⁻⁶/℃

【0032】

40 【表1】

		表 1 化 学 成 分 (重量%)												その他添加元素
区分	No.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Al	Mg	B	T. N	T. O	Wt/Al	
本 発 明 合 金	1	0.009	0.03	0.03	0.0010	0.0003	36.5	0.005	0.0041	0.0001	0.0027	0.0025	0.82	Cr:0.08 Co:0.07 Ti:0.01, Co:0.02 Mo:0.14 Ni:0.41, Ca:0.002 Cu:0.05, Co:0.08 Zr:0.005, Cr:0.04 Co:0.04, Cu:0.02 Mo:0.3
	2	0.011	0.10	0.28	0.0032	0.0004	36.2	0.002	0.0031	0.0002	0.0018	0.0018	1.55	
	3	0.002	0.22	0.31	0.0022	0.0004	36.7	0.012	0.0035	0.0001	0.0019	0.0022	0.29	
	4	0.029	0.18	0.25	0.0018	0.0005	36.1	0.011	0.0025	0.0001	0.0012	0.0024	0.23	
	5	0.021	0.17	0.45	0.0021	0.0003	36.2	0.018	0.0061	0.0001	0.0021	0.0029	0.34	
	6	0.045	0.07	0.42	0.0017	0.0008	36.5	0.009	0.0022	0.0002	0.0015	0.0030	0.24	
	7	0.018	0.02	0.38	0.0040	0.0003	36.8	0.004	0.0018	0.0001	0.0016	0.0021	0.45	
	8	0.007	0.02	0.40	0.0033	0.0006	35.1	0.001	0.0008	0.0001	0.0022	0.0015	0.80	
	9	0.030	0.18	0.25	0.0017	0.0009	35.9	0.003	0.0037	0.0001	0.0021	0.0019	1.23	
	10	0.009	0.17	0.11	0.0009	0.0002	36.2	0.016	0.0035	0.0001	0.0019	0.0020	0.22	
	11	0.022	0.21	0.09	0.0035	0.0002	36.3	0.014	0.0041	0.0001	0.0023	0.0025	0.29	
	12	0.020	0.11	0.21	0.0041	0.0003	36.0	0.011	0.0029	0.0002	0.0017	0.0015	0.26	
比 較 合 金	13	0.002	0.11	0.37	0.0065*	0.0005	35.7	0.009	0.0019	0.0001	0.0020	0.0019	0.21	Mo:0.01 Co:0.01, Ti:0.003 Co:0.07 Zr:0.006, Cu:0.03 Ca:0.004 Ti:0.002, Ca:0.003 Zr:0.001, Ti:0.005
	14	0.010	0.02	0.41	0.0067*	0.0016*	36.1	0.008	0.0021	0.0002	0.0020	0.0011	0.26	
	15	0.041	0.21	0.29	0.0084*	0.0022*	36.2	0.012	0.0026	0.0002	0.0022	0.0020	0.22	
	16	0.032	0.19	0.28	0.0020	0.0021*	36.1	0.011	0.0030	0.0001	0.0017	0.0022	0.27	
	17	0.019	0.18	0.11	0.0045	0.0007	36.0	0.014	0.0054	0.0012*	0.0018	0.0013	0.39	
	18	0.007	0.19	0.28	0.0031	0.0003	36.0	0.017	0.0052	0.0015*	0.0011	0.0016	0.31	
	19	0.030	0.19	0.28	0.0020	0.0007	35.8	0.001	0.0004	0.0002	0.0013	0.0052*	0.40	
	20	0.021	0.07	0.40	0.0014	0.0008	35.7	0.001	0.0003	0.0001	0.0018	0.0065*	0.39	
	21	0.010	0.11	0.08	0.0008	0.0002	36.1	0.024	0.0016	0.0002	0.0018	0.0009	0.07*	
	22	0.003	0.19	0.02	0.0013	0.0002	36.4	0.035	0.0020	0.0002	0.0021	0.0007	0.06*	
	23	0.037	0.20	0.05	0.0013	0.0003	35.7	0.013	0.0016	0.0002	0.0023	0.0025	0.12*	
	24	0.024	0.21	0.10	0.0025	0.0005	36.0	0.017	0.0018	0.0002	0.0019	0.0024	0.11*	

注) *印は本発明の範囲から外れていることを表す。

【0033】

【表2】

表 2

区分	No.	凝固割れ長さ (mm)	再熱割れ長さ (mm)
本 発 明 合 金	1	0	0
	2	0	0
	3	0	0
	4	0	0
	5	0	0
	6	0	0
	7	0	0
	8	0	0
	9	0	0
	10	0	0
	11	0	0
	12	0	0
比 較 合 金	13	8.2	0
	14	6.7	2.8
	15	12.1	5.2
	16	0	3.9
	17	0	1.8
	18	0	2.1
	19	5.7	1.3
	20	6.1	8.1
	21	0	2.9
	22	0	7.5
	23	0	6.7
	24	0	6.9

注) 凝固割れ長さ: バレストレイン試験体第二ビード内割れ長さ

再熱割れ長さ: バレストレイン試験体第一ビード内割れ長さ

20* 【0034】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明によれば、合金中の化学成分を選定、添加量を制御することにより、耐溶接高温割れ性に優れたLNG用Fe-Ni系インバー合金を提供することができ、工業上優れた効果を有する。

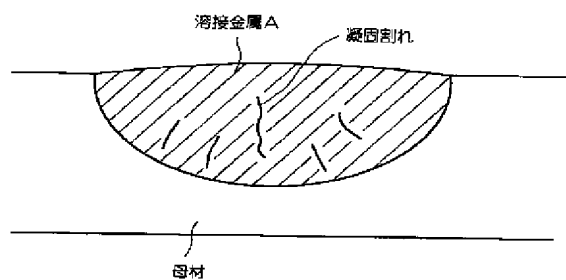
【図面の簡単な説明】

【図1】溶接凝固割れの発生位置を示した図。

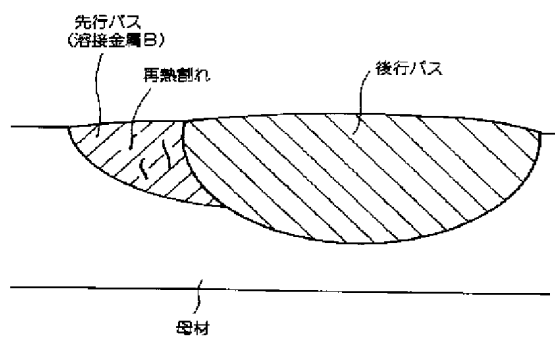
【図2】溶接再熱割れの発生位置を示した図。

【図3】本発明の実施例に係るバレストレイン試験方法、及び高温割れ観察位置を示した図。

【図1】



【図2】



【図3】

